

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 10.12.01.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.06.03 Bulletin 03/24.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦② Inventeur(s) : DROCHON SEBASTIEN, GUIBERT
SEVERINE et SAUSSINE LUCIEN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ COMPOSITION CATALYTIQUE ET PROCEDE AMELIORES POUR L'OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE, EN
PARTICULIER EN HEXENE-1.

⑤⑦ Une composition catalytique pour l'oligomérisation de
l'éthylène, en particulier en hexène-1, est obtenue par mé-
lange d'au moins un carboxylate de chrome caractérisé en
ce qu'il contient en outre de l'acide carboxylique libre en
proportion définie, avec au moins un composé aryloxy d'un
élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium,
le calcium, le strontium, le baryum, de formule générale M
(RO)_{2-n}X_n dans laquelle RO est un radical aryloxy conte-
nant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un atome d'halogène
ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes
de carbone et n est un nombre entier qui peut prendre les
valeurs 0 et 1, et avec au moins un composé d'aluminium
hydrocarbyle choisi dans le groupe formé par les composés
tris (hydrocarbyl) -aluminium, les composés chlorés ou bro-
més d'hydrocarbylaluminium et les aluminoxanes.



La présente invention concerne l'oligomérisation de l'éthylène, en particulier sa trimérisation principalement en hexène-1.

Les procédés de production d'alpha-oléfines à partir d'éthylène conduisent en général à un ensemble d'oligomères ayant un nombre de carbone de 4 à 30 et même supérieur à 30, les oléfines obtenues étant ensuite séparées par distillation. Depuis quelques années, est apparue une demande croissante en oligomères inférieurs, essentiellement le butène-1, l'hexène-1 et l'octène-1, qui sont utilisés en particulier comme comonomères avec l'éthylène dans la fabrication du polyéthylène basse densité linéaire.

Il existe peu de catalyseurs conduisant sélectivement à la formation d'un oligomère particulier comme c'est le cas dans la dimérisation de l'éthylène en butène-1 avec un catalyseur à base de titane. Il est cependant connu que des catalyseurs à base de chrome peuvent conduire à la formation d'hexène-1 principalement, avec plus ou moins de polyéthylène, la proportion des butènes et des octènes dans les produits étant très faible (R. M. Manyik, W. E. Walker, T. P. Wilson, J. Catal., 1977, 47, 197 et J. R. Briggs, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989, 674 et références citées). Des catalyseurs permettant la trimérisation plus ou moins sélective de l'éthylène ont été décrits, par exemple dans les documents de brevets US-A-5 198 563, US-A-5 288 823, US-A-5 382 738, EP-A-608 447, EP-A-611 743, EP-A-614 865. Ces catalyseurs sont préparés à partir d'un sel de chrome et d'un amidure métallique, un pyrrolure en particulier. D'autres catalyseurs font intervenir un aluminoxane et un complexe du chrome avec une phosphine chélatante (US-A-5 550 305).

Le brevet FR-B-2 764 524 décrit une composition catalytique obtenue par mélange d'au moins un composé de chrome avec au moins un composé aryloxy d'aluminium et au moins un composé d'aluminium hydrocarbyl, qui présente une sélectivité particulière pour la formation de butène-1 et/ou d'hexène-1 par oligomérisation de l'éthylène.

La demande de brevet FR-A-2 802 833 décrit une composition catalytique obtenue par mélange d'au moins un composé de chrome avec au moins un composé aryloxy d'un élément choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum, et au moins un composé d'aluminium hydrocarbyle, qui présente une sélectivité particulière pour la formation d'hexène-1 par oligomérisation de l'éthylène.

Il a maintenant été trouvé selon la présente invention qu'une composition catalytique obtenue en mélangeant au moins un carboxylate de chrome caractérisé en ce qu'il contient en outre de l'acide carboxylique libre en proportion définie, avec au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe
5 formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, et avec au moins un composé d'aluminium hydrocarbyle, présente une activité supérieure et une sélectivité particulière pour la formation d'hexène-1 par oligomérisation de l'éthylène. La quantité de polymère sous-produit est également considérablement réduite.

- 10 Plus précisément, ladite composition catalytique est obtenue par mélange :
- d'au moins un carboxylate de chrome caractérisé en ce qu'il contient en outre de l'acide carboxylique libre en proportion définie,
 - avec au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, de formule générale
15 $M(RO)_{2-n}X_n$ dans laquelle RO est un radical aryloxy contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, et n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs 0 ou 1,
 - et avec au moins un composé d'aluminium hydrocarbyle choisi dans le groupe formé par les composés tris(hydrocarbyl)aluminium, les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium répondant à la formule générale AlR'_mY_{3-m} ,
20 dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, Y est un atome de chlore ou de brome et m est un nombre de 1 à 3, et les aluminoxanes.

- Le carboxylate de chrome peut être un carboxylate de chrome(II) ou de
25 chrome(III), mais aussi un carboxylate de degré d'oxydation différent. Il peut comporter un ou plusieurs anions carboxylates identiques ou différents, selon le degré d'oxydation du chrome. On peut citer à titre d'exemples non limitatifs des anions carboxylates : les anions acétate, propionate, butyrate, pivalate, valérate, hexanoate, heptanoate, octoate, éthyl-2 hexanoate, laurate, stéarate et oléate.
- 30 Les carboxylates de chrome utilisés de préférence dans l'invention sont les carboxylates de chrome(III) car ils sont plus accessibles, mais un carboxylate du chrome(II) peut aussi convenir.

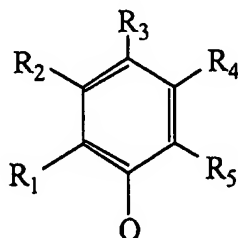
- Le carboxylate de chrome mis en œuvre selon l'invention contient en outre de l'acide carboxylique libre en proportion définie. L'acide carboxylique libre non
35 complexé au chrome sous forme d'anion carboxylate, peut comporter un/ou des radicaux carboxylates identiques ou différents du/ou des anions carboxylates du

carboxylate de chrome. L'acide carboxylique libre peut être introduit dans le carboxylate de chrome au moment de sa fabrication, ou bien être ajouté (s'il n'y en a pas assez) ou enlevé (s'il y en a trop) ultérieurement après sa fabrication.

5 La proportion d'acide carboxylique libre par rapport au chrome est telle que le rapport molaire de l'acide libre au chrome métal soit compris entre 1:1 et 2,5:1, et de préférence entre 1:1 et 2:1.

10 Le composé aryloxy de l'élément M est choisi dans le groupe formé par les composés aryloxy du magnésium, du calcium, du strontium, du baryum, de formule générale $M(RO)_{2-n}X_n$ dans laquelle RO est un radical aryloxy contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un atome d'halogène (chlore ou brome) ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, par exemple alkyle, cycloalkyle, alkényle, aryle, ou aralkyle, aryle ou cycloalkyle substitué, de préférence un reste hydrocarbyle de 2 à 10 atomes de carbone, et n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs 0 ou 1.

15 Les composés aryloxy de l'élément M préférés comportent un radical aryloxy RO qui a pour formule générale :



20 dans laquelle R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical hydrocarbyle, par exemple alkyle, cycloalkyle, alkényle, aryle ou aralkyle, aryle ou cycloalkyle substitué, comprenant de préférence de 1 à 16 atomes de carbone, et particulièrement de 1 à 10 atomes de carbone. A titre d'exemples, et sans que la liste soit limitative, R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅ peuvent être chacun un reste méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, tert-butyle, cyclohexyle, benzyle, phényle, 2-méthylphényle, 2,6-diméthylphényle, 2,4,6-triméthylphényle ou 2-méthyl-2-phénylprop-1-yle.

30 Parmi les radicaux aryloxy préférés, on peut citer à titre d'exemples non limitatifs : le 4-phénylphénoxy, le 2-phénylphénoxy, le 2,6-diphénylphénoxy, le 2,4,6-triphénylphénoxy, le 2,3,5,6-tétraphénylphénoxy, le 2-tert-butyl-6-phénylphénoxy, le 2,4-ditert-butyl-6-phénylphénoxy, le 2,6-diisopropylphénoxy, le 2,6-diméthylphénoxy, le 2,6-ditert-butylphénoxy, le 4-méthyl-2,6-ditert-butylphénoxy, le

2,6-dichloro-4-tert-butylphénoxy, le 2,6-dibromo-4-tert-butylphénoxy. Lorsque le composé aryloxy de l'élément M est choisi parmi les aryloxydes de formule générale $M(RO)_2$ les deux radicaux aryloxy peuvent être portés par une même molécule comme par exemple le radical biphénoxy, le binaphtoxy ou le 1,8-naphtalène-dioxy, substitués ou non par des radicaux alkyles, aryles ou halogénures.

De manière préférée, le composé aryloxy de l'élément M est choisi parmi le bis(2,6-diphénylphénoxy)-magnésium, le bis(2-tert-butyl-6-phénylphénoxy)-magnésium et le bis(2,4-ditert-butyl-6-phénylphénoxy)-magnésium.

La préparation du composé $M(RO)_{2-n}X_n$ est décrite dans la littérature. Tout procédé de préparation de ce composé peut convenir, comme par exemple la réaction d'un phénol ROH avec un élément dialkylmétallique dans un solvant organique, par exemple un hydrocarbure ou un éther.

Les composés d'hydrocarbylaluminium utilisés dans l'invention sont choisis dans le groupe formé par les composés tris(hydrocarbyl)-aluminium, les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium et les aluminoxanes. Les composés tris(hydrocarbyl)aluminium et les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium sont représentés par la formule générale AlR'_mY_{3-m} dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle, de préférence alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, Y est un atome de chlore ou de brome, de préférence un atome de chlore et m est un nombre de 1 à 3. On peut citer à titre d'exemples non limitatifs : le dichloroéthylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium, le chlorodiéthylaluminium, le chlorodiisobutylaluminium, le triéthylaluminium, le tripropylaluminium, le triisobutylaluminium et le méthylaluminoxane, le composé d'aluminium hydrocarbyle préféré étant le triéthylaluminium.

Les composants du catalyseur peuvent être mis en contact dans un solvant constitué par un hydrocarbure saturé comme l'hexane, le cyclohexane, l'heptane, le butane, l'isobutane, par un hydrocarbure insaturé comme une monooléfine ou une dioléfine comportant par exemple de 4 à 20 atomes de carbone, ou par un hydrocarbure aromatique tel que le benzène, le toluène, l'ortho-xylène, le mésitylène, l'éthylbenzène, purs ou en mélange.

La concentration du chrome dans la solution catalytique peut varier de 1.10^{-5} à 0,1 mole/L, de préférence de 5.10^{-5} à 1.10^{-2} mole/L. Le rapport molaire entre le composé aryloxy de l'élément M et le composé de chrome peut varier de 1:1 à 30:1, de préférence de 1:1 à 20:1. Le rapport molaire entre l'aluminium

hydrocarbyle et le composé de chrome est choisi entre 1:1 à 35:1, de préférence de 1:1 à 15:1.

5 L'ordre de mélange des trois constituants de la composition catalytique n'est pas critique. Cependant, on préfère mélanger d'abord le carboxylate de chrome contenant l'acide carboxylique libre avec le composé aryloxy de l'élément M et ajouter ensuite le composé d'aluminium hydrocarbyle.

La réaction d'oligomérisation de l'éthylène peut être effectuée sous une pression totale de 0,5 à 15 MPa, de préférence de 1 à 8 MPa, et à une température de 20 à 180 °C, de préférence de 50 à 160 °C.

10 Dans un mode particulier de mise en œuvre de la réaction catalytique d'oligomérisation en discontinu, on introduit un volume choisi de la solution catalytique, préparée comme décrit ci-dessus, dans un réacteur muni des dispositifs habituels d'agitation, de chauffage et de refroidissement, puis on pressurise par de l'éthylène à la pression désirée, et on ajuste la température à la
15 valeur souhaitée. Le réacteur d'oligomérisation est maintenu à pression constante par introduction d'éthylène jusqu'à ce que le volume total de liquide produit représente, par exemple, de 2 à 50 fois le volume de la solution catalytique primitivement introduit. On détruit alors le catalyseur par tout moyen habituel connu de l'homme de l'art, puis on soutire et on sépare les produits de la réaction
20 et le solvant.

En cas d'opération en continu, la mise en œuvre est de préférence la suivante : la solution catalytique est injectée en même temps que l'éthylène dans un réacteur agité par les moyens mécaniques classiques ou par une recirculation
25 extérieure, et maintenu à la température souhaitée. On peut aussi injecter séparément les composants du catalyseur dans le milieu réactionnel, par exemple le produit d'interaction du carboxylate de chrome avec le composé aryloxy de l'élément M d'une part, et le composé d'aluminium hydrocarbyle d'autre part. L'éthylène est introduit par une vanne d'admission asservie à la pression, qui maintient celle-ci constante. Le mélange réactionnel est soutiré au moyen d'une
30 vanne asservie au niveau liquide de façon à maintenir celui-ci constant. Le catalyseur est détruit en continu par tout moyen habituel connu de l'homme de l'art, puis les produits de la réaction ainsi que le solvant sont séparés, par exemple par distillation. L'éthylène qui n'a pas été transformé peut être recyclé dans le réacteur.

35 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1

Dans un ballon en verre de 100 mL placé sous atmosphère inerte, on introduit à l'abri de l'air et de l'humidité $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole de chrome sous forme d'éthyl-2-hexanoate de chrome(III) contenant 1,3 mole d'acide libre par mole de chrome, que l'on dilue avec 25 mL d'ortho-xylène distillé et que l'on conserve sous atmosphère inerte. La proportion d'acide libre dans le sel de chrome est déterminée par dosage au moyen d'hydroxyde de tétrabutylammonium. Une distillation sous vide du sel de chrome a permis d'identifier l'acide libre comme étant un mélange d'acide acétique et d'acide éthyl-2 hexanoïque.

Dans un autoclave en acier inoxydable d'un volume utile de 100 mL, muni d'une double enveloppe permettant de réguler la température par circulation d'huile, on introduit, dans l'ordre, sous d'éthylène, 5 mL de la solution d'éthyl-2-hexanoate de chrome(III) préparée ci-dessus, soit $0,1 \cdot 10^{-3}$ mole de chrome, $0,1 \cdot 10^{-3}$ mole de bis(2,6-diphénylphénoxy)-magnésium en solution dans l'ortho-xylène, et $0,3 \cdot 10^{-3}$ mole de triéthylaluminium en solution dans l'ortho-xylène. La température est alors portée à 140 °C et la pression d'éthylène est maintenue à 3 MPa.

Après 20 minutes de réaction, l'introduction d'éthylène est arrêtée et le réacteur est refroidi et dégazé, puis le gaz et le liquide sont analysés par chromatographie en phase vapeur. On a consommé 21 g d'éthylène en 20 minutes. La composition des produits est donnée dans le Tableau 1. On recueille en outre 18 % poids de polymère par rapport à l'éthylène consommé.

EXEMPLE 2

Dans le même appareillage que celui qui a été utilisé pour l'Exemple 1 et dans les mêmes conditions, à ceci près que le lot d'éthyl-2-hexanoate de chrome utilisé contenait 1,85 mole d'acide libre par mole de chrome, on a consommé 19 g d'éthylène en 30 minutes de réaction. La composition des produits est donnée dans le Tableau 1. On recueille en outre 11 % poids de polymère par rapport à l'éthylène consommé.

EXEMPLE 3

Dans le même appareillage que celui qui a été utilisé pour l'Exemple 1 et dans les mêmes conditions, à ceci près que le lot d'éthyl-2-hexanoate de chrome utilisé contenait 1,6 mole d'acide libre par mole de chrome, on a consommé 20,6 g d'éthylène en 38 minutes de réaction. La composition des produits est donnée dans le Tableau 1. On recueille en outre 8,4 % poids de polymère par rapport à l'éthylène consommé.

EXEMPLE 4 (comparatif)

Dans le même appareillage que celui qui a été utilisé pour l'Exemple 1 et dans les mêmes conditions, à ceci près que le lot d'éthyl-2-hexanoate de chrome utilisé contenait 0,4 mole d'acide libre par mole de chrome, on a consommé 10 g d'éthylène en 60 minutes de réaction. La composition des produits est donnée dans le Tableau 1. On recueille en outre 51 % poids de polymère par rapport à l'éthylène consommé.

EXEMPLE 5 (comparatif)

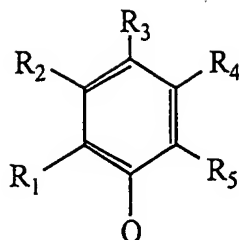
Dans le même appareillage que celui qui a été utilisé pour l'Exemple 1 et dans les mêmes conditions, à ceci près que le lot d'éthyl-2-hexanoate de chrome utilisé contenait 3 moles d'acide libre par mole de chrome, on a consommé 0,6 g d'éthylène en 60 minutes de réaction. La composition des produits est donnée dans le Tableau 1. On recueille en outre 33 % poids de polymère par rapport à l'éthylène consommé.

TABLEAU 1

Exemple	Répartition des oligomères (% poids)				Hexène-1 dans C6 (% poids)
	C4	C6	C8	C10+	
1	1,4	74,4	1,4	3,9	98,8
2	1,3	84,4	1,0	2,3	98,9
3	0,7	87,0	1,0	2,9	99,6
4 (comp)	5,0	38,0	2,8	3,0	95,8
5 (comp)	5,3	61,9	traces	traces	97,0

REVENDICATIONS

- 1- Composition catalytique obtenue par mélange :
- d'au moins un carboxylate de chrome caractérisé en ce qu'il contient en outre de l'acide carboxylique libre en proportion définie ;
 - 5 - avec au moins un composé aryloxy d'un élément M choisi dans le groupe formé par le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, de formule générale $M(RO)_{2-n}X_n$ dans laquelle RO est un radical aryloxy contenant de 6 à 80 atomes de carbone, X est un atome d'halogène ou un radical hydrocarbyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone, et n est un nombre entier qui peut prendre les valeurs 0 et 1 ;
 - 10 - et avec au moins un composé d'aluminium hydrocarbyle choisi dans le groupe formé par les composés tris(hydrocarbyl)aluminium, les composés chlorés ou bromés d'hydrocarbylaluminium répondant à la formule générale AlR'_mY_{3-m} , dans laquelle R' est un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, Y est un atome de chlore ou de brome et m est un nombre de 1 à 3, et les aluminoxanes.
 - 15
- 2- Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le carboxylate de chrome comporte un ou plusieurs anions carboxylates identiques ou différents choisis parmi les anions acétate, propionate, butyrate, pivalate, valérate, 20 hexanoate, heptanoate, octoate, éthyl-2 hexanoate, laurate, stéarate et oléate.
- 3- Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le carboxylate de chrome contient de l'acide carboxylique libre non complexé au chrome sous forme d'anion carboxylate, ledit acide libre comportant un/ou des radicaux carboxylates identiques ou différents du/ou des anions carboxylates du 25 carboxylate de chrome.
- 4- Composition selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que la proportion d'acide carboxylique libre par rapport au chrome est telle que le rapport molaire de l'acide libre au chrome métal soit compris entre 1:1 et 2,5:1.
- 5- Composition selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que dans 30 le composé aryloxy de l'élément M de formule générale $M(RO)_{2-n}X_n$, le radical aryloxy RO a pour formule générale :



dans laquelle R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical hydrocarbyle comprenant de 1 à 16 atomes de carbone.

- 5 6- Composition selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que le composé aryloxy de l'élément M est choisi parmi le bis(2,6-diphénylphénoxy)-magnésium, le bis(2-tert-butyl-6-phénylphénoxy)-magnésium et le bis(2,4-ditert-butyl-6-phénylphénoxy)-magnésium.
- 10 7- Composition selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que le composé d'hydrocarbylaluminium est choisi parmi le dichloroéthylaluminium, le sesquichlorure d'éthylaluminium, le chlorodiéthylaluminium, le chlorodiisobutylaluminium, le triéthylaluminium, le tripropylaluminium, le triisobutylaluminium et le méthylaluminoxane.
- 15 8- Composition selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que le composé d'hydrocarbylaluminium est le triéthylaluminium.
- 9- Composition selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que les composants du catalyseur sont mis en contact dans un solvant constitué par un hydrocarbure saturé, insaturé, oléfinique ou dioléfinique, ou aromatique.
- 20 10-Composition selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisée en ce que la concentration du chrome dans la solution catalytique est de $1 \cdot 10^{-5}$ à 0,1 mole/L.
- 25 11-Composition selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisée en ce que le rapport molaire entre le composé aryloxy de l'élément M et le composé de chrome est de 1:1 à 30:1 et le rapport molaire entre l'aluminium hydrocarbyle et le composé de chrome est de 1:1 à 35:1.
- 12-Procédé d'oligomérisation de l'éthylène utilisant une composition catalytique selon l'une des revendications 1 à 11.

13-Procédé selon la revendications 12 caractérisé en ce que la réaction d'oligomérisation de l'éthylène est effectuée sous une pression de 0,5 à 15 MPa et à une température de 20 à 180 °C.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 613284
FR 0116006

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,X	FR 2 802 833 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 29 juin 2001 (2001-06-29) * le document en entier *	1-3,5-13	B01J31/02 B01J31/04 B01J31/12 B01J31/14 B01J27/08 C07C2/26 C07C11/107
D,A	FR 2 764 524 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 18 décembre 1998 (1998-12-18)		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 139 (C-420), 7 mai 1987 (1987-05-07) & JP 61 275303 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 5 décembre 1986 (1986-12-05) * abrégé *		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			B01J C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 octobre 2002		Zuurdeeg, B	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0116006 FA 613284

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03-10-2002

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2802833	A	29-06-2001	FR 2802833 A1	29-06-2001
			EP 1110930 A1	27-06-2001
			JP 2001219071 A	14-08-2001
			US 2001023281 A1	20-09-2001
FR 2764524	A	18-12-1998	FR 2764524 A1	18-12-1998
			DE 69803333 D1	28-02-2002
			DE 69803333 T2	19-09-2002
			EP 0885656 A1	23-12-1998
			JP 11019518 A	26-01-1999
			US 6031145 A	29-02-2000
JP 61275303	A	05-12-1986	JP 1857287 C	07-07-1994
			JP 5072922 B	13-10-1993

BEST AVAILABLE COPY